

# BLENDAS DE P(HB-co-HV) E PET AMORFO

A. C. Quental, M.I. Felisberti  
Cidade Universitária Zeferino Vaz, S/N, Barão Geraldo, Campinas/SP, CEP 13083-970  
quental@iqm.unicamp.br  
Instituto de Química – UNICAMP

## RESUMO

A maioria dos poliésteres alifáticos são biodegradáveis, porém suas propriedades físicas e mecânicas não são adequadas para muitas aplicações. Por outro lado, os poliésteres aromáticos possuem excelentes propriedades mecânicas, mas pouca ou nenhuma biodegradabilidade. Desta forma, aliar as propriedades de um poliéster biodegradável com outro de boas propriedades mecânicas é um objetivo a ser alcançado através da mistura do poli(hidróxibutirato-co-valerato) - P(HB-co-HV), e o PETG, designados por muitos como poli(tereftalato de etileno) - PET amorfo. Os dados de DSC indicam que a fase cristalina do P(HB-co-HV) não sofreu nenhuma alteração devido à mistura com o PETG. Entretanto, as transições vítreas de ambos os polímeros sofreram um deslocamento para temperaturas intermediárias aos dos componentes puros, indicando um certo grau de miscibilidade. A morfologia das blendas é a de domínios de PETG disperso na matriz de P(HB-co-HV) e apresenta fortes indícios de que há adesão entre as fases.

PALAVRAS-CHAVES: Biodegradável, Blendas, Processamento, PET amorfo, Poliéster

## INTRODUÇÃO

O PHB e seus copolímeros são materiais produzidos por uma grande quantidade de bactérias presentes na natureza, com a grande vantagem de serem biodegradáveis utilizando fontes renováveis de energia. Porém, possuem alta cristalinidade e, como consequência, baixa resistência ao impacto. Outras desvantagens quando comparadas com os termoplásticos convencionais como o polietileno e polipropileno, são o custo de produção e a estreita janela de processamento. No entanto, o custo de produção no Brasil tem diminuído significativamente quando se utiliza insumos derivados da cana-de-açúcar. Afim de se contornar estas limitações, dois métodos principais tem sido de interesse para os pesquisadores: a obtenção de copolímeros e a produção de blendas. Os copoliésteres obtidos possuem um custo relativo maior, com uma complexa distribuição da composição, e as propriedades finais muitas vezes não são as esperadas.<sup>(1-3)</sup>

Uma outra alternativa tem sido a produção de blendas de PHB com outros polímeros a fim de se melhorar as propriedades físicas, o processamento, além de diminuir o seu custo. Dentre estas blendas algumas são biodegradáveis e outras são parcialmente biodegradáveis, dependendo se o polímero utilizado é ou não biodegradável.<sup>(4-6)</sup>

Uma enorme quantidade de blendas contendo o PHB vem sendo produzidas. Exemplos de blendas totalmente biodegradáveis incluem as de PHB/poli(óxido de etileno), PHB/poli(álcool vinílico), PHB/poli(lactídeo), PHB/(policaprolactona), PHB/poli(hidroxivalerato), PHB/PHB sintético, PHB/amido, PHB/celulose, etc. Exemplos de blendas parcialmente biodegradáveis são as de PHB/poli(metacrilato de metila), PHB/poli(acetato de vinila), PHB/borracha de etileno-propileno, entre outras.<sup>(4-6)</sup>

A maioria das blendas produzidas são a partir de solução em um solvente comum e há poucos exemplos na literatura em que as blendas são produzidas por processamento mecânico no estado fundido. Neste trabalho serão apresentados alguns resultados obtidos para as blendas de P(HB-co-HV) e um copolímero do PET amorfo, obtidas através da mistura mecânica no estado fundido.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram o poli(hidróxibutirato-co-valerato) P(HB-co-HV) contendo 7% de HV e produzido pela Coopersucar, e o poli(tereftalato de etileno-co-ciclohexano-1,4-dimetanol)<sup>(7)</sup> PETG, com razão de comonomeros 3:2:1 e produzido pela Eastman.

### Obtenção das blendas

As blendas foram obtidas em um misturador interno (descontínuo) Haake Rheomix 600. Inicialmente os polímeros foram processados a 160°C e 60 rpm, por 5 minutos, a câmara de mistura foi então aquecida até 180°C e mantida nesta temperatura por mais 3 minutos. O equipamento levou cerca 140 segundos em média para ir de 160°C até 180°C, completando no total 10 minutos de processamento.

### Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As medidas de DSC foram realizadas em um equipamento TA Instruments 2910. As amostras foram aquecidas a 10°C/min da temperatura ambiente até 200°C e mantidas nesta temperatura por 5 minutos. Em seguida resfriou-se a uma taxa de 10°C/min até 0°C mantendo-se nesta temperatura por 5 minutos, e então um novo aquecimento a 10°C/min até 200°C foi realizado, obtendo-se assim as temperaturas de fusão, cristalização, bem como a entalpia de fusão.

### Cristalização Isotérmica

As amostras após serem aquecidas até 200°C, foram resfriadas a 20°C/min até 80°C, e foram mantidas nesta temperatura por 15 minutos. Em seguida as amostras foram resfriadas a 10°C/min até 0°C e, então, realizou-se um novo aquecimento até 200°C.

### Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

As medidas dinâmico mecânicas foram realizadas em um equipamento da Rheometric Scientific DMTA V. As medidas foram realizadas no modo de tração a uma frequência fixa de 1Hz, com uma taxa de aquecimento de 2°C/min, em uma faixa de temperatura de -50°C até 150°C, com uma deformação de 0,05%.

### Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (FE SEM)

As microscopias foram obtidas em um equipamento FE SEM Jeol JSM-6340F com voltagem de aceleração de 3kV, utilizando-se os elétrons secundários para a formação da imagem (SEI). Antes de serem levadas ao microscópio as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido, e metalizadas com uma camada de carbono e uma camada de ouro.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Processamento das blendas

As blendas de P(HB-co-HV)/PETG, nas composições de 20, 30 e 50% de PETG foram obtidas através da mistura mecânica dos polímeros no estado fundido. Devido à diferença de viscosidade dos dois polímeros, ajustes dos parâmetros de processamento foram necessários para que a mistura ocorresse. Inicialmente os dois polímeros foram introduzidos na câmara de mistura à temperatura de 160°C a 60 rpm. Nesta temperatura o P(HB-co-HV) ainda não fundiu, no entanto, o PETG já é passível de ser deformado, uma vez que sua  $T_g$  está em torno de 81°C, e nesta condição ocorre a incorporação do P(HB-co-HV) na forma de pó. Após 5 minutos de processamento a temperatura foi elevada para 180°C, o P(HB-co-HV) fundiu e se misturou com o PETG. Se a mistura dos dois polímeros for realizada diretamente à temperatura de 180°C, os "pellets" de PETG ficam praticamente inteiros. Na Figura 1 tem-se as curvas de torque e de temperatura em função do tempo de processamento para os polímeros puros e para as blendas. O torque é proporcional à viscosidade, ou seja, quanto maior o torque maior a viscosidade do material processado. Na Figura 1(a) observa-se que o torque relativo ao PETG puro é bem superior ao torque observado para as blendas e para o P(HB-co-HV) puro. Um comportamento semelhante é observado para as curvas de temperatura, Figura 1(b) uma vez que quanto maior o cisalhamento gerado pelo material, em consequência de sua maior viscosidade, maior é a temperatura da câmara.

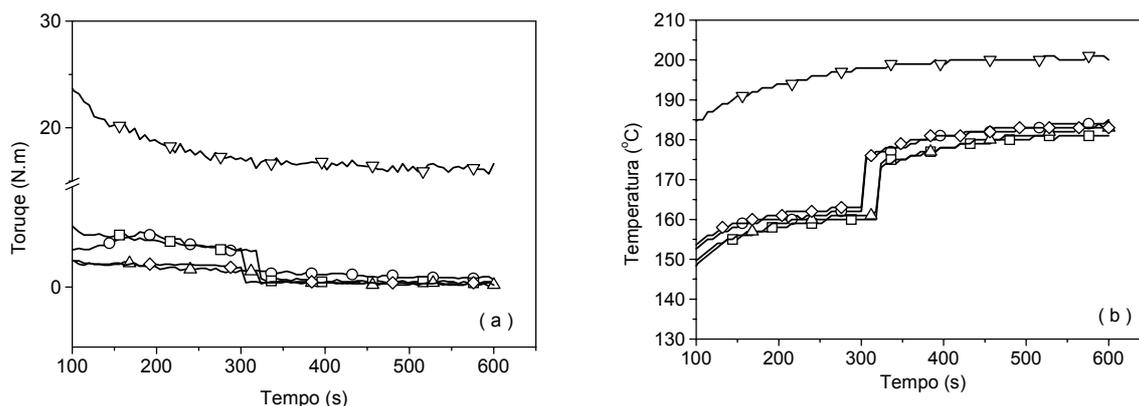


Figura 1 – Processamento para o P(HB-co-HV) ( $\Delta$ ) e PETG ( $\nabla$ ) puro e para as blends de P(HB-co-HV)/PETG contendo 20%( $\diamond$ ), 30%( $\square$ ) e 50%(O) de PETG. (a) Torque e (b) temperatura do fundido em função do tempo de processamento realizado a 180°C, 60 rpm por 10 minutos.

### Calorimetria Diferencial De Varredura (DSC)

A Figura 2(a) mostra as curvas de DSC para a cristalização, que ocorre no aquecimento, para o P(HB-co-HV) puro e para as blends contendo 20, 30 e 50% de PETG. Há um significativo deslocamento das temperaturas de cristalização para valores maiores do P(HB-co-HV) quando este é misturado com o PETG. Por outro lado, observa-se na Figura 2(b) que as temperaturas de fusão permaneceram inalteradas. A Tabela 1 apresenta as temperaturas para a cristalização e fusão do P(HB-co-HV), a entalpia de fusão, além da transição vítrea do PETG. Para a obtenção da temperatura de transição vítrea do PETG, foi necessário realizar uma cristalização isotérmica a 80°C para as blends e para o P(HB-co-HV) puro. Desta forma o P(HB-co-HV) não cristalizará no aquecimento possibilitando assim a observação da transição vítrea do PETG. As curvas de cristalização foram obtidas sem a cristalização isotérmica, e as curvas de fusão a partir da cristalização isotérmica

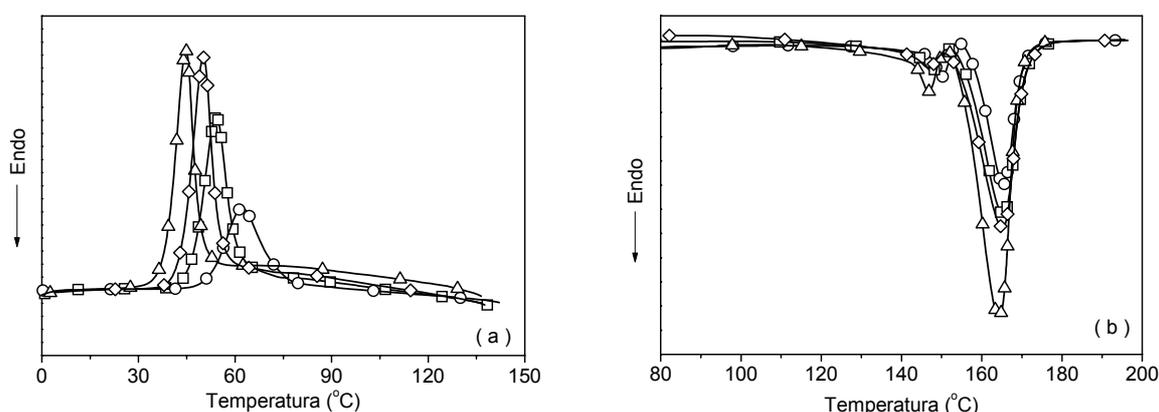


Figura 2 – Curvas de DSC para o P(HB-co-HV) puro ( $\Delta$ ) e para as blends contendo 20%( $\diamond$ ), 30%( $\square$ ) e 50%(O) de PETG mostrando: (a) cristalização; (b) fusão. Taxa de aquecimento de 10°C/min.

Tabela 1 - Entalpia de fusão e temperaturas correspondentes às transições dos polímeros: transição vítrea ( $T_g$ ), cristalização ( $T_c$ ), fusão ( $T_f$ ).

Blendas % PETG	DSC					DMA ( $E''$ )	
	$T_g$ (°C) PETG	$T_c$ (°C)	$T_{F1}$ (°C)	$T_{F2}$ (°C)	$\Delta H_F$ (J/g)	$T_g$ (°C) PETG	$T_g$ (°C) P(HB-co-HV)
0	—	49	166	147	61	10	—
20	70	50	165	147	66	8	67 (82 ombro)
30	72	54	165	147	64	14	72
50	72	62	165	150	55	11	68
100	81	—	—	—	—	—	95

### Análise Dinâmico – Mecânica

As curvas de módulo de armazenamento (Figura 3 (a)) para o P(HB-co-HV) mostra uma queda de uma ordem de grandeza, ocorrendo na faixa de temperatura de 0°C a 50°C que é atribuída à transição vítrea. A fusão do P(HB-co-HV), que ocorre em torno de 170°C não pode ser detectada devido às condições experimentais. O PETG apresenta uma queda abrupta de pelo menos 3 ordens de grandeza em torno de 100°C que é atribuída a sua transição vítrea. As blendas apresentam pelo menos duas quedas no valor do módulo  $E'$ , as quais se referem às transições de diferentes fases. Nas curvas de módulo de perda (Figura 3(b)) as transições se manifestam na forma de pico, sendo a temperatura correspondente ao máximo atribuída à transição, como por exemplo, a temperatura de transição vítrea. Na Tabela 1 encontram-se as  $T_g$  obtidas das curvas de  $E'' \times T$ .

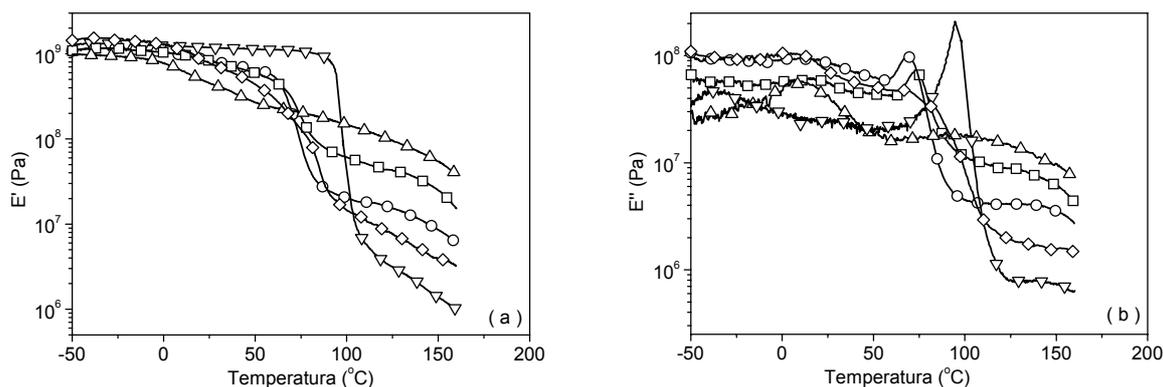


Figura 3 – Análise dinâmico mecânica para o P(HB-co-HV) ( $\Delta$ ) e PETG ( $\nabla$ ) puro e para as blendas de P(HB-co-HV)/PETG contendo 20%( $\diamond$ ), 30%( $\square$ ) e 50%( $\circ$ ) de PETG. (a) módulo de armazenamento ( $E'$ ); e (b) de perda ( $E''$ ) em função da temperatura.

A transição vítrea do P(HB-coHV) com máximo na curva  $E'' \times T$  a 10°C, é consideravelmente mais larga do que a do PETG (máximo a 95°C). A largura da transição é uma medida da distribuição dos tempos de relaxação. O PETG apresenta uma relaxação secundária a cerca de -30°C. Para as blendas não é possível observar esta relaxação secundária, mas é clara a transição do P(HB-coHV), a qual sofre um ligeiro deslocamento para temperaturas mais altas. Observa-se, ainda, uma transição acima de 60°C e para a blenda com 20% de PETG observa-se também um ombro em torno de 80°C. Ou seja, a transição do PETG sofre um deslocamento para temperaturas menores comparativamente ao PETG puro. A presença de duas ou mais transições vítreas é prova irrefutável de que o sistema é heterogêneo. Entretanto, o deslocamento das transições para temperaturas intermediárias aos componentes puros é um forte indício de que há um certo grau de mistura. É possível até mesmo que tenha ocorrido a transesterificação, mas esta hipótese requer mais subsídios para ser comprovada.

### Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (FE SEM)

A Figura 4 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FE SEM) para as blendas de P(HB-co-HV)/PETG para as composições contendo 20, 30 e 50% de PETG. As micrografias mostram que os domínios de PETG foram fraturados sem serem

arrancados da matriz indicando uma adesão entre as fases. Os domínios fraturados são indicados nas micrografias por setas. De um modo geral as blendas possuem uma morfologia complexa com domínios da fase dispersa formada pelo PETG, com distribuição ampla de forma e de tamanho. Na Figura 4(d) observa-se um aumento da região marcada por um quadrado branco na Figura 4(c), na qual visualiza-se domínios de PETG em uma matriz de P(HB-co-HV), havendo uma ampla distribuição nos tamanhos dos domínios.

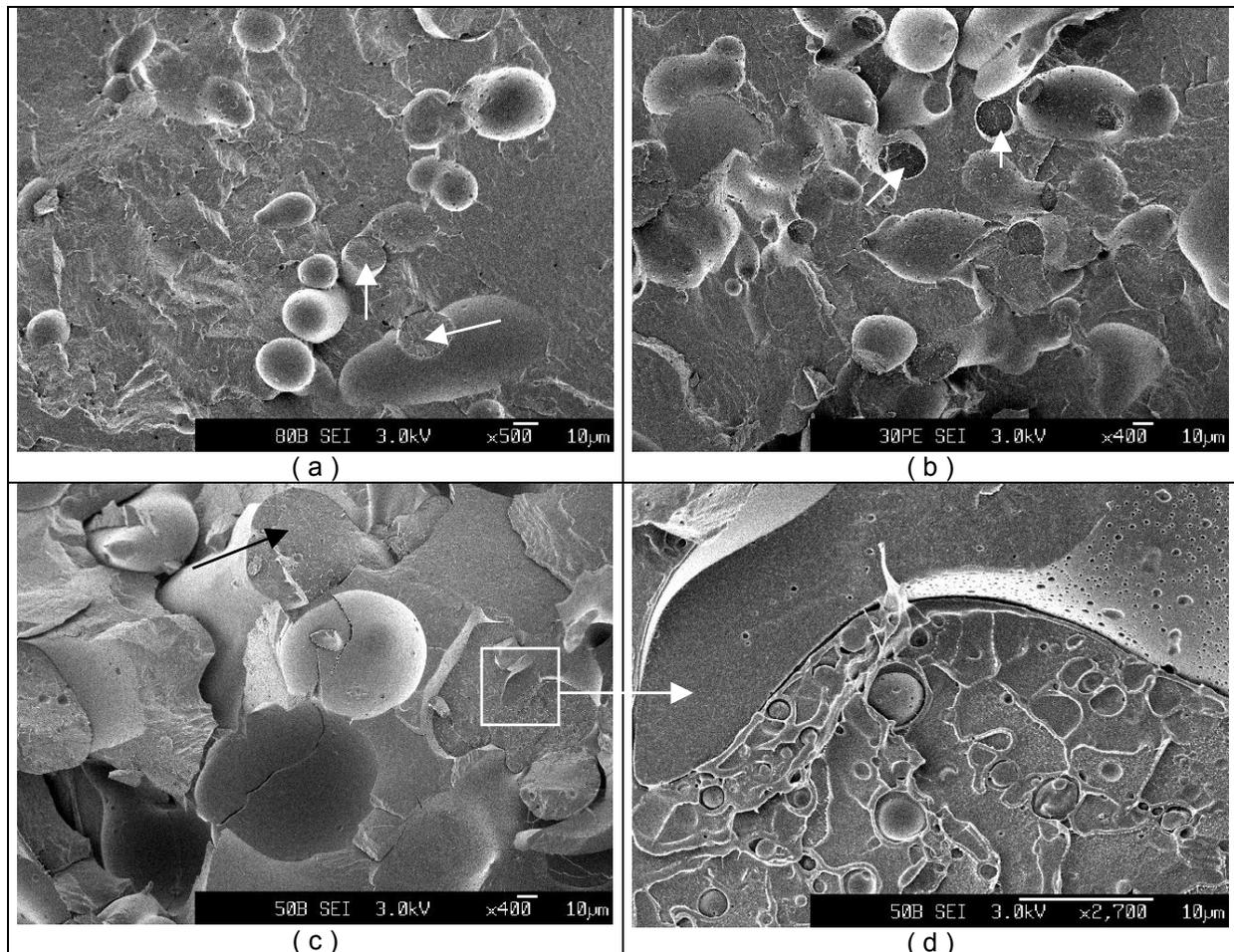


Figura 4 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FE SEM) para as blendas de P(HB-co-HV)/PETG. (a) 20% de PETG, (b) 30% de PETG, (c) 50% de PETG e (d) 50% de PETG. Voltagem de aceleração de 3kV.

## CONCLUSÕES

A obtenção das blendas de P(HB-co-HV)/PETG por mistura mecânica no estado fundido foi possível devido aos ajustes nos parâmetros experimentais durante o processamento. A mistura do P(HB-co-HV) com o PETG causa um deslocamento da cristalização do P(HB-co-HV) para temperaturas maiores. A transição vítrea do PETG sofre um deslocamento para temperaturas menores sugerindo um certo grau de mistura ou uma possível reação entre os componentes da blenda, no entanto, ainda se tem uma mistura heterogênea uma vez que as transições vítreas dos polímeros são perfeitamente visíveis. A morfologia das blendas é a de domínios de PETG disperso na matriz de P(HB-co-HV) e apresenta fortes indícios de que há adesão entre as fases.

## AGRADECIMENTOS

À FAPESP (Processo nº 01/10063-0), CNPq (Processo nº 0479749/01-9). Coopersucar e Eastman pelos materiais cedidos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Y. Inoue, N. Yoshie, Prog. Polym. Sci. 17 (1992) 571-593.
2. R.V. Nonato, P. E. Mantelatto, C. E. V. Rossell, Appl. Microbiol. Biotechnol. 57 (2001) 1-5.
3. K. Sudesh, H. Abe, Y. Doi, Prog. Polym. Sci. 25 (2000) 1503-1555.
4. R. Sharma, A. R. Ray, Ver. Macromol. Chem. Phys. C35(2) (1995) 327-359.
5. H. Verhoogt, B.A. Ramsay, B.D. Favis, Polymer, 35 (1994) 5155-5169.
6. M. Avella, E. Martuscelli, M. Raimo, J. Mater. Sci. 35 (2000) 523-545.
7. C.K. Samios, N.K. Kalfoglou, Polymer 41 (2000) 5759-5767.

## **P(HB-co-HV) / PET AMORPHOUS BLENDS**

**A. C. Quental, M.I. Felisberti**

*Institute of Chemistry – State University of Campinas, Post office box:6154,  
CEP 13083-970 – Campinas – São Paulo , Brasil - quental@iqm.unicamp.br*

### Abstract

A great number of aliphatic polyesters are biodegradable but they have poor mechanical and physical properties. On the other hand, aromatic polyesters have excellent physical and mechanical properties but strong resistance to bacterial and fungal attack. This work report the preparation and properties of polyesters blends. The polymers used were poly(hydroxybutyrate-co-valerate) with 7% of HV units, and amorphous PET. The blends with different compositions were obtained through mechanical mixture. The DSC data showed a increase in the crystallization temperatures of P(HB-co-HV), but melt temperatures was the same of neat P(HB-co-HV). The blending with PETG does not alter the crystalline phase of P(HB-co-HV). However, the glass transitions for polymers are shifted in the blends suggesting a degree of miscibility. The blends morphology is characterized by PETG domains in the P(HB-co-HV) matrix. There are strong evidences of adhesion between the phases.

Key-words: Biodegradable, Blend, Processing, PET amorphous, Polyesters